Die Kinetik des thermischen Oxalsäurezerfalls in Lösung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin

Von

Irene Lütgert

aus Gütersloh/Westf.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. 12. 1939
Tag der Promotion: 10. 10. 1940

Akademische Verlagsgesellschaft
Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig

N. 49

Referenten: Dozent E. Schröer
Prof. M. Bodenstein

D 11
Sonderabdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“ (A).
Band 187, Heft 3, S. 133—148.
Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig

Die Zersetzung von Lösungen der leichten Oxalsäure in leichtem Wasser wird bei 130°, 144°, 152°, 163° und 173° C in direkten Parallelversuchen mit schwerer Oxalsäure in schwerem Wasser untersucht. Der Zerfall wird bequem meßbar von 130° C an und folgt einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Zersetzung der schweren Säure ist um etwa 20% schneller. Die Aktivierungswärme wird als temperaturunabhängig gefunden. Die Geschwindigkeitskonstante wird zwischen 120° und 170° C durch $k = 15{\cdot}47 \cdot e^{-37{\cdot}570/RT}$ für die leichte und durch $k = 15{\cdot}27 \cdot e^{-37{\cdot}050/RT}$ für die schwere Oxalsäure dargestellt.

In gleicher Weise wurde in Parallelversuchen die thermische Zersetzung der in Dioxan gelösten leichten und schweren Oxalsäure untersucht. Für alle Temperaturen (hier 120° bis 150° C) wird k durch $13{\cdot}45 \cdot e^{-32{\cdot}300/RT}$ dargestellt. Es findet bereits Austausch zwischen $(COOD)_2$ und Dioxan statt. Durch Extrapolation auf die Anfangsgeschwindigkeit ergibt sich auch hier eine um etwa 20% schnellere Reaktion der schweren Säure. Es werden zwei Möglichkeiten zur Deutung des Beschleunigungseffektes angegeben.

I. Einleitung.

Der thermische Zerfall der Oxalsäure, in Wasser bzw. in Dioxan gelöst, ist von A. Dinglinger und E. Schröer[1]) untersucht worden, der Zerfall der schweren Oxalsäure (Deuteriooxalsäure) in schwerem Wasser bald darauf von E. Schröer[2]), wobei festgestellt wurde, daß der Zerfall der schweren Oxalsäure etwas rascher als der der leichten erfolgt.

Die Ergebnisse der ersten Untersuchungen waren: In der wässerigen Lösung sehr hohe, mit der Temperatur veränderliche Aktionskonstante; temperaturabhängige Aktivierungsenergie; unstöchiometrisch anfallende Reaktionsprodukte. Dagegen waren in der Dioxanlösung Aktionskonstante und Aktivierungsenergie temperaturunabhängig.

Auf Grund dieser Ergebnisse war seinerzeit geschlossen worden, daß es sich möglicherweise um eine Kettenreaktion handeln könne.

---

[1]) A. Dinglinger und E. Schröer, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 401; (A) **181** (1938) 375. [2]) E. Schröer, Z. physik. Chem. (A) **183** (1939) 392.

Jedoch haben A. Dinglinger und E. Schröer in Fortsetzung ihrer Arbeit zunächst gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie ein Irrtum war. — Inzwischen war von anderer Seite noch einiges bekannt geworden, was sich in dieser Frage auswerten ließ. Wenn die Kette nicht ganz außerordentlich lang sein soll, so kann die Aktivierungswärme des gesamten (kettenmäßigen) Vorganges von der der Startreaktion nicht allzu verschieden sein. Für den Fall einer Kettenreaktion war als naheliegend eine Aufspaltung der $C-C$-Bindung mit dem Ergebnis zweier $COOH$-Radikale angenommen worden. Inzwischen ist der $C-C$-Abstand in der Oxalsäuremolekel durch eine Arbeit von J. M. Robertson und I. Woodward[1]) bekannt geworden.

Es ist nun sicher, daß die $C-C$-Bindung in der Oxalsäuremolekel nicht so weit gedehnt sein kann, daß Trennungsarbeit und Aktivierungsenergie vergleichbar werden. Die Möglichkeit, den Primärschritt in einer Aufspaltung in zwei Carboxylradikale zu sehen, entfällt damit wohl endgültig.

Danach bleibt nur die Möglichkeit eines unimolekularen Zerfalls. Tatsächlich ließen sich die bisherigen Ergebnisse auch gut nach einem Geschwindigkeitsgesetz für die erste Ordnung darstellen. Es bestand jedoch noch eine große und schwer verständliche Differenz in den Aktionskonstanten der wässerigen Lösung und der Dioxanlösung. Da die Genauigkeit des bisherigen Materials für eine tiefere Diskussion nicht ausreichend erschien, wurde der Zerfall noch einmal mit größeren und verfeinerten experimentellen Hilfsmitteln untersucht.

Hierzu ist verbessert bzw. verfeinert worden:

1. Die Methode der Bestimmung des Zersetzungsgrades zur Zeit t. Hierbei ist das früher verwendete Abzapfverfahren verlassen und nunmehr so vorgegangen worden, für jeden Meßpunkt ein Proberöhrchen zur Zeit $t=0$ einzusetzen, zur Zeit t zu ziehen und anfangs eine ausgewogene Menge, späterhin seinen gesamten Inhalt zur Analyse zu bringen. Dadurch wurde außerdem Unabhängigkeit von der Kenntnis der spezifischen Volumina erzielt. Gleichwohl sind diese noch einmal genau gemessen worden, um die früheren Versuche kontrollieren zu können. Die genauere Bestimmung des Zersetzungsgrades ist im einzelnen erreicht worden durch:

---

[1]) J. M. Robertson und J. Woodward, J. chem. Soc. London **1936**, 1817.

a) genaueste Ein- und Auswaage der kleinen Lösungsmengen (KUHLMANNsche Mikrowaage),

b) genaue Titration des Inhaltes mit Hilfe einer zu diesem Zweck geschaffenen Mikrobürette (siehe S. 137).

2. Die Temperaturkonstanz durch einen Thermostaten mit sehr sauberer Temperaturregelung (siehe S. 136) und einer Einsenkvorrichtung für die Versuchsröhrchen.

3. Die Genauigkeit der Zeitnahme durch die eben schon erwähnte Einsenkvorrichtung, die erlaubte, die Röhrchen zur Zeit $t = 0$ sehr rasch auf Reaktionstemperatur und zur Zeit t praktisch sofort auf eine Temperatur zu bringen, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch Null ist.

4. Herstellung der D-Verbindungen mit verfeinerter Methode und entsprechenden Mitteln.

Es wäre erforderlich gewesen, den bisher nur extrapolierten elektrolytischen Dissoziationsgrad (α) direkt zu bestimmen, genauer gesagt, die Aktivität der undissoziierten Oxalsäuremolekel. Aus äußeren Gründen mußte diese Aufgabe noch zurückgestellt werden. Da (α) nicht sehr erheblich ist und da die Abtragung des Logarithmus des Zersetzungsproduktes gegen die Zeit mit den extrapolierten (α)-Werten die gradlinige Abhängigkeit sehr gut erfüllt, so dürfte hier kein wesentlicher Fehler entstanden sein.

Die Löslichkeit der Kohlensäure wird bei den hohen Temperaturen bereits sehr gering[1]). Ein Einfluß von dieser Seite ist nicht zu erwarten.

Schließlich galt es noch, eine Entscheidung zu suchen, ob an dem Geschwindigkeitsunterschied, der zwischen den Systemen $(COOH)_2$ in H_2O und $(COOD)_2$ in D_2O besteht, die Wasserstoff-„Brücken"-Bindungen beteiligt sind oder nicht. Hierzu ist eine Gegenüberstellung der Systeme $(COOH)_2$ in Dioxan und $(COOD)_2$ in Dioxan ausersehen worden. Das System $(COOD)_2$— Dioxan erwies sich hierzu jedoch nur als bedingt geeignet, da bei den tiefsten Zersetzungstemperaturen schon ein langsamer, bei den höheren ein geschwinder Austausch stattfindet. Es war jedoch eine Extrapolation auf t_0 möglich. — Ob ein geeigneteres Lösungsmittel aufgefunden werden kann, erscheint fraglich. Somit wurde in dieser Richtung nichts weiter unternommen.

---

[1]) R. WIEBE und V. L. GADDY, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 315.

II. Neue technische Hilfsmittel.

a) Thermostat.

Der Thermostat wurde im Interesse der Temperaturkonstanz verhältnismäßig geräumig (35 l) gewählt. Er war in der üblichen Weise ausgerüstet: gute Wärmeisolierung nach außen, nach oben abgeschlossen; Heizrührer in der üblichen Form, Zusatzheizung von außen; Kontaktthermometer mit drei fühlerartig in den Raum ausgestreckten Quecksilbergefäßen und fünf festen Kontakten im Abstand von etwa 10° C; BECKMANN-Schleife zur Veränderung des Temperaturbereiches; Relaisschaltung in der beschriebenen Form mit Elektronenröhren[1]), also stromlos für das Kontaktthermometer. Als besondere Einrichtung war eine fahrkorbartige Einsenkvorrichtung vorgesehen, die es gestattete, alle 24 Versuchsröhrchen — 12 von der leichten, 12 von der schweren Lösung — wirklich gleichzeitig und momentan einzusenken, sowie zur Versuchszeit dann einzelne Röhrchen herauszuheben.

Da bei den höheren Temperaturen das Thermostatenöl schon zu rauchen begann, befand sich über dem ganzen Thermostaten eine Absauganlage, die die Luft mit den Öldämpfen mit mäßiger Geschwindigkeit abführte. Zu einem störenden Einfluß auf den Thermostaten kam es hierdurch nicht.

b) Mikrobürette.

Nach Durchsicht der Literatur erschien keine der dort beschriebenen Mikrobüretten für das geplante Arbeitsverfahren voll geeignet. Nach einigen Vorversuchen wurde in Anlehnung an den Vorschlag von W. GEILMANN[2]) die im folgenden beschriebene hahnfreie Mikrobürette mit Vorratsgefäß konstruiert (siehe Abb. 1). Prinzip: die gefüllte Bürette mit sehr feiner Spitze wird durch gewissen Unterdruck am Auslaufen gehindert; zur Titration wird durch geringe Druckerhöhung über der Flüssigkeitssäule die Maßlösung zum Ausfließen gebracht. Die Druckerhöhung wird durch eine besonders fein einregulierte Hebung eines Niveaugefäßes durch eine Taste mechanisch bewirkt.

Durch das Chlorcalciumrohr *b* wird aus dem Vorratsgefäß *a*, das zweckmäßig mit einer geeigneten Wärmeisolierung zu umgeben ist, bei geöffnetem Hahn *d* die Lösung in die vorher unten ver-

[1]) A. DINGLINGER und E. SCHRÖER, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 375.
[2]) W. GEILMANN, Z. anorg. allg. Chem. **167** (1927) 114.

schlossene Bürette *f* gedrückt. Das Bürettenvolumen betrug in vorliegendem Fall 4 cm³, in $^1/_{100}$ cm³ unterteilt, so daß $^1/_{1000}$ cm³ geschätzt werden konnte (Abstand von Strich zu Strich: etwa 0·8 mm). Nach Hebung des Apparaturteiles *s* wird nun der Dreiwegehahn *d* umgestellt

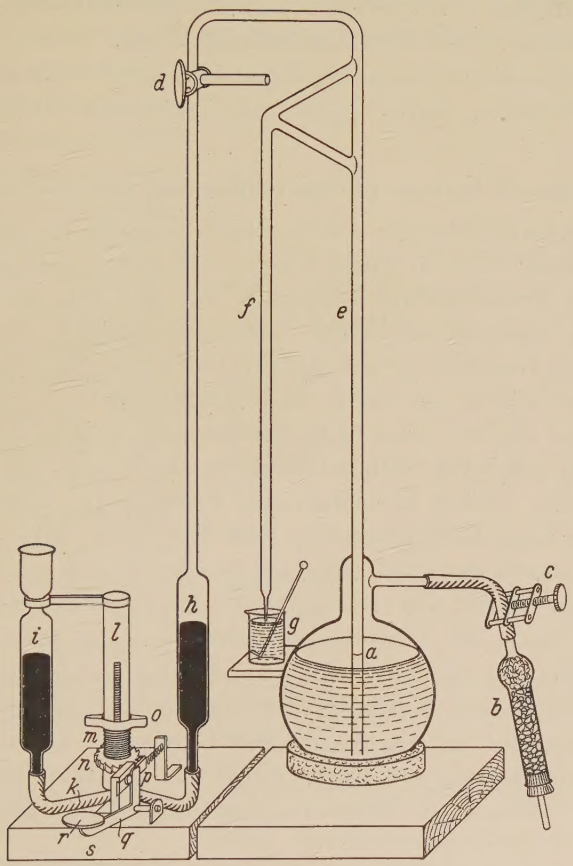

Abb. 1. Mikrobürette (Maßstab 1 : 6).

und alsdann *s* wieder in die vorherige Lage gebracht. Durch den dadurch erzeugten Unterdruck in *e* steigt jetzt die Lösung aus *a* in *e* hoch.

Mit einiger Übung wird so stets der Punkt erreicht, bei dem die Flüssigkeitssäule in *e* derjenigen in der Bürette *f* das Gleichgewicht hält, so daß bei nun geöffneter Bürettenspitze keine Lösung austropft. Nunmehr konnte mit der eigentlichen Titration begonnen werden.

Durch Druck auf die Taste r wurde das mit Quecksilber gefüllte Niveaugefäß i jeweils um Bruchteile eines Millimeters gehoben und dadurch ein Ausfließen der Lösung in die zu analysierende Flüssigkeit in entsprechend geringer Menge erreicht. Wie es bei Titrationen mit Mikrobüretten (CHRISTIANSEN) üblich ist, taucht die Bürettenspitze ein wenig in die Titrationsflüssigkeit ein.

Der Endpunkt der im vorliegenden Fall mit Permanganat durchgeführten Titration wurde gegen eine geeignete Vergleichslösung erkannt.

c) Verbesserte Methode der Herstellung der Deuteriooxalsäure.

Die Deuteriooxalsäure wurde durch Umsetzung von Bariumoxalat mit einer etwa 50%igen Lösung von D_2SO_4 in D_2O gewonnen. Die schwere Schwefelsäure wiederum war aus SO_3 und D_2O dargestellt und anschließend durch Vakuumdestillation von eventuell im Laufe der Darstellung hineingelangten Verunreinigungen befreit worden. Nun wurde ein durch eine Glasfilterplatte in zwei Räume geteiltes Rohr auf der einen Seite mit Bariumoxalat, auf der anderen Seite mit der schweren Schwefelsäure beschickt und die Rohrenden abgeschmolzen. Durch abwechselndes Erhitzen im Wasserbad und Abkühlen in einer Kältemischung, bald des einen, bald des anderen Rohrteiles, wurde die noch nicht umgesetzte schwere Schwefelsäure immer wieder durch den Bariumoxalat-Bariumsulfat-Brei gesaugt. Schließlich wurde die Deuteriooxalsäurelösung als $(COOD)_2 \cdot 2\,D_2O$ zur Kristallisation gebracht. Um die Deuteriooxalsäure möglichst 100%ig zu bekommen, wurde sie in einem hierfür hergestellten Mikroextraktionsapparat mit D_2O einige Zeit behandelt. Die nunmehr anfallende Deuteriooxalsäure ergab durch Schmelzpunktsbestimmung ihres Kristallwassers und Mikrotitration einen Gehalt von 100%.

III. Neu bestimmte Hilfsgrößen.

a) Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten

der Lösung von

$(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$ in leichtem Wasser

$(COOD)_2 \cdot 2\,D_2O$ in schwerem Wasser

von „Dioxan höchstgereinigt“[1]),

[1]) Dioxan höchstgereinigt, „Exluan 07“, der Dielkometer-Laboratorien Haardt & Co., A. G., Berlin-Südende.

der Lösung von

$(COOH)_2$ in Dioxan höchstgereinigt
$(COOD)_2$ in Dioxan höchstgereinigt.

Die Messung dieser Hilfsgrößen geschah nach dem Prinzip der bei A. Dinglinger und E. Schröer[1]) beschriebenen Anordnung. Zur Vermeidung einer eventuellen Kondensation des Lösungsmittels im oberen Teile des Meßrohres wurde dieses durch eine Heizwicklung gelinde übererwärmt. Die Meßergebnisse der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der wässerigen $(COOH)_2$-Lösung ergaben, daß die Werte von A. Dinglinger sich gut in die neue Kurve einfügten, seinerzeit also schon recht gut bestimmt waren. Die Daten über die $(COOD)_2$-Lösung in D_2O sind aus nebenstehender Kurve (Fig. 2) zu ersehen.

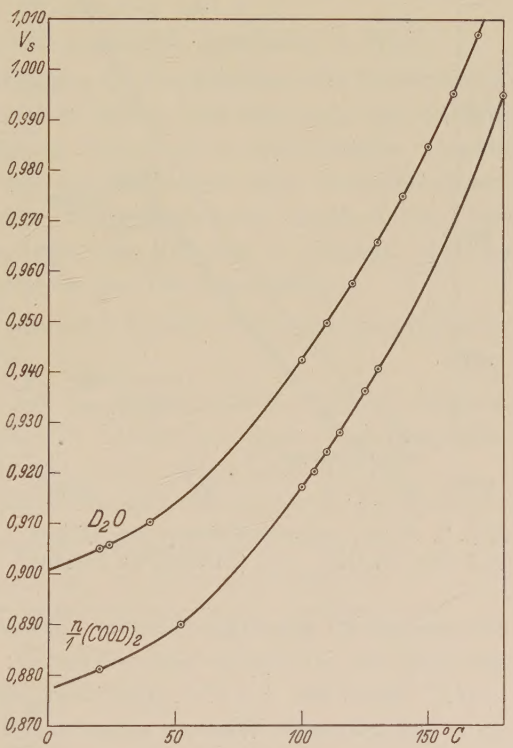

Abb. 2. Ausdehnungskoeffizienten von D_2O und $(COOD)_2$ in D_2O.

Zur Darstellung der Lösungen in Dioxan wurden die beiden Oxalsäuren kristallwasserfrei eingewogen, der Titer durch Mikrotitration mit Permanganat ermittelt. Zur Messung des Ausdehnungskoeffizienten von „Dioxan höchstgereinigt" und der beiden Lösungen in Dioxan wurde wie oben verfahren. Die Meßwerte zeigt umstehende graphische Darstellung (Fig. 3).

[1]) A. Dinglinger und E. Schröer, Z. physik. Chem. **179** (1937) 401.

b) *H-D*-Austauschversuch.

Nach bisherigen Erfahrungen über Austausch zwischen *H*- und *D*-Verbindungen konnte es durchaus möglich sein, daß Oxalsäure und Dioxan bei den Versuchstemperaturen noch nicht oder nur in geringem Maße austauschten. Da keine direkten Angaben vorlagen, wurde ein Austauschversuch zwischen Dioxan und schwerer Oxalsäure folgendermaßen angesetzt:

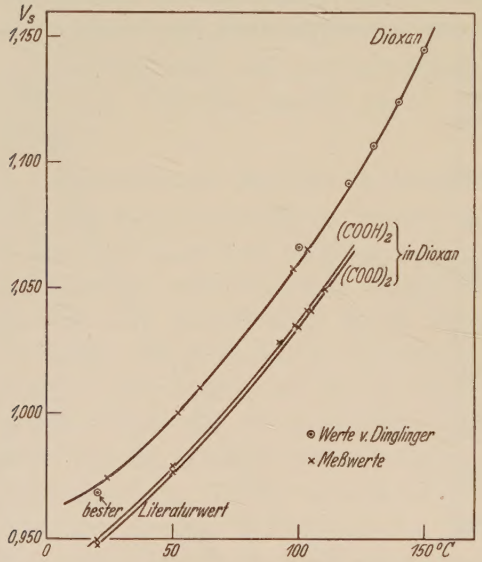

Abb. 3. Ausdehnungskoeffizienten von Dioxan und von $(COOH)_2$ und $(COOD)_2$ in Dioxan.

In ein Mikrobombenrohr wurden einige Kubikzentimeter Dioxan mit D_2O im Verhältnis 10:1 gegeben und etwa 4 Stunden auf der Versuchstemperatur von 120° C gehalten. Nach beendeter Operation wurde die Flüssigkeit mit entwässertem Natriumsulfat versetzt. Bei dem nun kristallwasserhaltig anfallenden Natriumsulfat wurde der Schmelzpunkt des abdestillierten Kristallwassers bestimmt. Es ergab sich ein unscharfer Schmelzpunkt: Beginn des Schmelzens bei +0·5°, Ende bei +1·5° C. Schätzungsweise sind somit schon etwa 15% des schweren Wassers ausgetauscht.

IV. Ergebnisse.

Die Tabellen 1 bis 14 enthalten die Versuchsergebnisse: Die Tabellen 1 bis 10 die Zersetzungen in wässeriger Lösung, und zwar zu jedem Temperaturpunkt das System $(COOH)_2 - H_2O$ und $(COOD)_2 - D_2O$; die Tabellen 11 bis 14 die Zersetzung von $(COOH)_2$ bzw. $(COOD)_2$ in Dioxan.

Am Kopf der Tabelle ist angegeben: Die Konzentration (sie ist bei allen etwa gleich: $^1/_2$ Mol/l) und die Temperatur in ° C und ° abs. In den Spalten steht:

1. Spalte: Zeit t.
2. Spalte: m_0 = Mol Oxalsäure zur Zeit t_0.
3. Spalte: m_t = Mol Oxalsäure zur Zeit t.
4. Spalte: Dissoziationsgrad α_T bei der Temperatur T.
5. Spalte: Zersetzungsgrad in Prozent unter Berücksichtigung von α.
6. Spalte: k, berechnet zwischen t_0 und t.

Am Ende der 6. Spalte der graphisch gemittelte k-Wert.

Bei der graphischen Abtragung des Logarithmus des Zersetzungsgrades gegen die Zeit ergab sich in jedem Fall eindeutig eine Gerade. Die Zahl der (aus unbekannten Gründen) herausfallenden Punkte blieb sehr gering und fast nur auf die schon sehr weitgehend zersetzten Lösungen beschränkt. Eine Ausnahme machen nur, wie schon erwähnt, die Zersetzungen von $(COOD)_2$ in Dioxan, da hier ein Austausch mit den H-Atomen des Dioxans erfolgt.

Für alle Versuche kann man mit folgenden Fehlergrenzen rechnen:

für die Temperatur: $\pm {}^1/_{20}{}^\circ$ C,

für die Titration: ${}^1/_{100}$ bis ${}^1/_{200}$ cm³ ${}^1/_{20}$ norm. $KMnO_4$-Lösung, also $0{\cdot}25 \cdot 10^{-6}$ bis $0{\cdot}125 \cdot 10^{-6}$ Mole Oxalsäure (in jedem Röhrchen befinden sich etwa $0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ Mole Oxalsäure),

für die Zeit: ± 10 Sekunden zwischen den einzelnen Versuchen[1]).

Wässerige Lösungen.

Tabelle 1. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}535$. $T = 405{\cdot}4°$ abs. (132·2° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-5}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·525	0·525	6·9	—	—
3600	0·765	0·724	7·1	5·3	1·53
7200	0·713	0·644	7·3	9·7	1·41
10800	0·851	0·718	7·5	15·6	1·58
21600	0·730	0·515	8·1	29·5	1·62
41400	0·557	0·297	9·1	46·7	1·52
50400	0·612	0·280	9·8	54·3	1·55
59400	0·628	0·254	10·2	59·6	1·53
72000	0·711	0·245	11·8	65·4	1·47
84600	0·722	0·209	11·9	71·0	1·46
97200	0·827	0·213	12·1	74·3	(1·38)
					1·53

[1]) Die Zeit, bis die frisch eingesetzten Versuchsröhrchen Versuchstemperatur annehmen, ist wahrscheinlich größer als 10 Sekunden. Dieser Fehler spielt jedoch nur eine Rolle bei der höchsten Versuchstemperatur, bei der bereits nach 240 Sekunden die erste Probe gezogen werden muß.

Tabelle 2. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}480$. $T = 405{\cdot}4°$ abs. (132·2° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-5}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·434	0·434	7·2	—	—
3000	0·571	0·545	7·3	4·5	0·155
6000	0·631	0·565	7·5	10·4	0·184
9000	0·464	0·393	7·7	15·3	0·184
15000	0·598	0·451	8·1	24·6	0·196
21000	0·570	0·381	8·6	33·2	0·193
27000	0·615	0·367	9·0	40·4	0·191
34800	0·610	0·317	9·6	48·1	0·189
42600	0·585	0·264	10·0	54·9	0·188
50400	0·563	0·221	10·8	60·7	0·186
70800	0·580	0·159	12·4	72·6	0·183
81000	0·609	0·145	13·1	76·4	0·178
					0·185

Tabelle 3. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}539$. $T = 417{\cdot}2°$ abs. (144·0° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-5}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·528	0·528	5·3	—	—
1260	0·887	0·803	5·5	9·5	(7·90)
2400	0·791	0·681	5·6	13·9	6·24
3600	0·958	0·764	5·8	20·3	6·28
5400	1·316	0·939	6·1	26·6	5·76
7200	0·921	0·596	6·6	35·3	6·05
9000	0·971	0·548	6·8	43·5	6·35
11700	1·163	0·572	7·3	50·8	6·10
14400	1·139	0·479	7·8	58·0	6·03
20700	0·947	0·283	8·8	70·0	5·85
24300	0·979	0·237	9·5	75·8	5·83
30000	0·948	0·189	10·8	79·9	5·34
					5·92

Tabelle 4. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}493$. $T = 417{\cdot}2°$ abs. (144·0° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-5}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·437	0·437	5·4	—	—
1230	0·590	0·535	5·7	9·3	7·88
2160	0·611	0·514	5·9	16·0	8·10
3300	0·691	0·537	6·2	22·2	7·55
4860	0·626	0·437	6·4	30·0	7·35
6480	0·708	0·438	6·8	38·2	(5·92)
8100	0·588	0·331	7·1	43·8	7·11
10500	0·724	0·338	7·7	53·2	7·24
12960	0·662	0·260	8·5	60·7	7·20
15300	0·816	0·277	9·2	66·0	7·05
18300	0·707	0·233	9·6	67·2	6·10
21600	0·658	0·170	10·2	74·2	6·27
					7·48

Tabelle 5. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}535$. $T = 425{\cdot}0°$ abs. (151·8° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·525	0·525	4·2	—	—
600	0·675	0·632	4·4	9·9	(1·73)
1200	0·610	0·522	4·5	14·4	1·30
1800	0·839	0·652	4·8	22·3	1·41
2700	0·790	0·544	5·0	31·2	1·38
3600	0·763	0·465	5·3	38·9	1·37
4500	0·853	0·457	5·5	46·4	1·39
5760	0·933	0·425	6·2	54·5	1·37
6900	0·599	0·243	6·5	59·4	1·31
8100	0·635	0·217	7·3	65·7	1·32
9600	0·534	0·154	7·8	71·2	1·30
11100	0·734	0·179	8·5	75·6	1·27
					1·35

Tabelle 6. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}493$. $T = 425{\cdot}7°$ abs. (152·5° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·434	0·434	4·3	—	—
780	0·462	0·410	4·5	11·3	1·54
1200	0·494	0·407	4·7	17·6	1·61
1800	0·508	0·382	4·9	24·8	1·59
3000	0·595	0·356	5·5	40·0	1·70
4200	0·485	0·238	6·1	51·0	1·70
5400	0·516	0·209	6·7	59·5	1·67
7200	0·517	0·156	7·9	69·8	1·66
9000	0·497	0·116	9·0	76·8	1·62
10860	0·526	0·092	10·2	83·6	1·67
12900	0·448	0·062	11·4	86·2	1·54
15000	0·481	0·052	12·0	89·3	1·49
					1·69

Tabelle 7. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}535$. $T = 436{\cdot}8°$ abs. (163·6° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·525	0·525	2·7	—	—
240	0·559	0·508	2·9	9·1	(4·03)
540	0·618	0·490	3·1	20·7	4·27
720	0·705	0·508	3·2	28·0	4·54
1140	0·782	0·463	3·5	40·8	4·60
1560	0·801	0·396	4·0	50·6	4·52
1980	0·796	0·322	4·4	59·6	4·57
2580	0·778	0·251	5·4	67·6	4·37
3240	0·686	0·165	6·2	76·0	4·41
4080	0·752	0·135	7·3	82·2	4·23
4980	0·448	0·060	8·5	86·5	(4·02)
					4·49

Tabelle 8. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}480$. $T = 436{\cdot}8°$ abs. (163·6° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·434	0·434	2·8	—	—
240	0·499	0·450	3·0	9·8	(4·32)
540	0·647	0·494	3·2	23·6	4·98
720	0·561	0·393	3·4	29·9	4·92
1140	0·514	0·287	3·9	44·2	5·11
1560	0·573	0·257	4·4	55·1	5·12
1980	0·498	0·186	5·1	62·5	4·96
2580	0·566	0·154	6·1	72·9	5·06
3240	0·607	0·122	7·3	79·9	4·96
4080	0·609	0·083	8·9	86·4	4·88
4980	0·626	0·062	9·5	90·1	(4·16)
					5·01

Tabelle 9. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}535$. $T = 446{\cdot}8°$ abs. (173·6° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·525	0·525	1·5	—	—
240	0·642	0·478	1·9	25·6	12·3
480	0·788	0·443	2·3	43·7	11·9
720	0·722	0·293	3·1	59·4	12·5
960	0·592	0·198	3·9	68·4	12·1
1200	0·777	0·195	4·6	74·9	11·5
1440	0·560	0·109	5·1	81·0	11·5
1680	0·612	0·093	6·3	84·8	11·2
2040	0·735	0·079	7·6	89·2	10·9
2700	0·678	0·043	8·8	93·5	(7·7)
					11·5

Tabelle 10. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}480$. $T = 446{\cdot}8°$ abs. (173·6° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·434	0·434	1·5	—	—
240	0·527	0·389	2·0	26·2	12·7
480	0·530	0·292	2·6	45·0	12·5
720	0·519	0·192	3·9	62·9	13·8
960	0·512	0·152	4·6	70·0	12·6
1200	0·508	0·105	5·6	79·3	13·1
1440	0·569	0·087	7·1	84·8	13·1
1680	0·606	0·071	7·6	88·2	12·7
2040	0·530	0·046	8·6	91·3	(11·2)
2700	0·540	0·027	9·6	95·0	(8·5)
					13·4

Dioxanlösungen.

Tabelle 11. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}514$. $T = 393{\cdot}23°$ abs. (120·03° C.)

t	m_0	m_t	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-5}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·488	0·488	—	—
1200	0·596	0·580	2·6	2·30
2460	0·623	0·581	6·7	2·81
3600	0·637	0·554	13·0	(3·84)
5400	0·646	0·557	13·8	2·74
7200	0·652	0·537	17·8	2·67
9120	0·677	0·534	21·1	2·60
14400	0·703	0·478	32·0	2·68
17100	0·655	0·414	36·8	2·68
20700	0·637	0·367	42·4	2·67
24300	0·625	0·326	47·8	2·67
30000	0·628	0·289	54·0	2·59
				2·63

Tabelle 12. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}492$. $T = 393{\cdot}23°$ abs. (120·03° C.)

t	m_0	m_t	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-5}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·466	0·466	—	—
1200	0·736	0·714	3·0	2·59
2460	0·746	0·680	8·9	(3·72)
3600	0·762	0·686	10·0	2·94
5400	0·732	0·655	10·5	(2·05)
7200	0·690	0·572	17·0	2·59
9120	0·881	0·688	21·7	2·68
11700	0·786	0·573	27·1	2·69
14400	0·792	0·537	32·2	2·69
17100	0·789	0·494	37·4	2·74
20700	0·696	0·395	43·2	2·76
24300	0·808	0·412	49·0	2·76
30000	0·787	0·347	56·0	2·73
				2·70

Tabelle 13. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}514$. $T = 425{\cdot}7°$ abs. (152·5° C.)

t	m_0	m_t	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·488	0·488	—	—
300	0·781	0·683	12·5	4·50
600	0·671	0·475	29·2	5·76
900	0·703	0·404	42·6	6·16
1200	0·696	0·332	52·4	6·18
1500	0·813	0·362	55·4	5·38
1800	0·586	0·261	55·6	(4·50)
2220	0·716	0·185	74·3	6·13
2640	0·769	0·141	80·9	6·27
3060	0·696	0·099	85·8	6·38
3660	0·758	0·078	89·8	6·26
4260	0·785	0·053	93·2	6·30
4860	0·680	0·034	95·1	6·21
				6·20

Tabelle 14. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}492$. $T = 425{\cdot}7°$ abs. (152·5° C.)

t	m_0	m_t	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·466	0·466	—	—
300	0·529	0·456	13·7	5·68
600	0·557	0·382	31·4	6·29
900	0·520	0·298	42·7	6·20
1200	0·456	0·217	52·4	6·18
1500	0·557	0·221	60·3	6·16
1800	0·502	0·165	67·2	6·19
2220	0·612	0·149	75·8	6·39
2640	0·543	0·098	82·0	6·52
3060	0·758	0·108	86·7	6·60
3660	0·550	0·053	89·6	6·13
4260	0·556	0·039	92·9	6·22
4860	0·522	0·024	95·4	6·35
				6·22

V. Auswertung der Ergebnisse.

Sämtliche Versuche in wässerigen Lösungen sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Sie lassen sich durch die einfache Form der Arrheniusschen Gleichung vorzüglich darstellen:

$$\log k_H = -37{\cdot}570/2{\cdot}3\,RT + 15{\cdot}47,$$
$$\log k_D = -37{\cdot}050/2{\cdot}3\,RT + 15{\cdot}27.$$

Tabelle 15. Wässerige Lösung.

	$T°$	$1/T \cdot 10^2$	k	$\log k$	B
H	405·4	0·2467	$1{\cdot}525 \cdot 10^{-5}$	−4·817	15·462
D	405·4	0·2467	$1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$	−4·740	15·260
H	417·2	0·2397	$5{\cdot}92 \cdot 10^{-5}$	−4·228	15·477
D	417·2	0·2397	$7{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$	−4·126	15·307
H	425·0	0·2353	$1{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$	−3·876	15·467
D	425·7	0·2349	$1{\cdot}69 \cdot 10^{-4}$	−3·772	15·273
H	436·8	0·2289	$4{\cdot}49 \cdot 10^{-4}$	−3·348	15·473
D	436·8	0·2289	$5{\cdot}01 \cdot 10^{-4}$	−3·301	15·259
H	446·8	0·2238	$11{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$	−2·940	15·460
D	446·8	0·2238	$13{\cdot}38 \cdot 10^{-4}$	−2·875	15·270
				Mittel$_H$:	15·47
				Mittel$_D$:	15·25

(A. Dinglinger und E. Schröer hatten in ihrer zweiten Mitteilung gefunden:

$$\log k_H = -36{\cdot}300/2{\cdot}3\,RT + 14{\cdot}7.)$$

Die Zersetzung der schweren Lösung ist um etwa 20 % rascher. Der Unterschied von 500 cal $\pm$ 150 cal zwischen leichter und schwerer Lösung darf als tatsächlich bestehend betrachtet werden. Der Unter-

schied bei den Aktionskonstanten ist belanglos. Ob ihm überhaupt eine Realität zukommt, ist fraglich.

Für die Zersetzung in Dioxan hat sich für die leichte Oxalsäure ergeben:

$$\log k_{\text{Dioxan}} = -32{\cdot}300/2{\cdot}3\,RT + 13{\cdot}45.$$

Im Gegensatz zu den früheren Versuchen nimmt hier die Aktionskonstante einen wesentlich höheren (besser verständlichen) Wert an. — Die Versuche über die Zersetzung der schweren Oxalsäure in Dioxan erfüllten insofern nicht ganz die in diese gesetzten Hoffnungen, als, wie schon erwähnt, Austauschvorgänge zugleich ablaufen. Durch eine Extrapolation auf $t=0$ gewinnt man jedoch den Eindruck, daß $(COOD)_2$ in leichtem Dioxan sich um etwa 20% rascher zersetzt als $(COOH)_2$. Es besteht also etwa der gleiche Geschwindigkeitsunterschied wie zwischen den Systemen $(COOH)_2 - H_2O$ und $(COOD)_2 - D_2O$.

Vergleicht man zunächst den Zerfall der leichten Oxalsäure in den zwei Lösungsmitteln Wasser und Dioxan, so stellt man für die Dioxanlösung die kleinere Aktivierungswärme und einen geringeren Wert für die Aktionskonstante fest. Da Dioxan gegenüber Oxalsäure ein indifferentes Lösungsmittel (im Gegensatz zu Wasser) sein dürfte, so hat man hier den „reinen" Zerfall der Oxalsäure vor sich. — Im Oxalsäuredihydrat bestehen, wie man aus der Analyse der Röntgenspektren weiß [1]), Wasserstoff-„Brücken"-Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen der *COO*-Radikale und denen der Kristallwassermolekeln. Auch für die wässerige Lösung ist eine festere Bindung des Lösungsmittels anzunehmen. Dadurch wird die Aktivierungsenergie erhöht (etwa um die Solvatationswärme des Dihydrats: $= 6{\cdot}59$ kcal [2]) — gegen $\Delta q = 5{\cdot}27$). Andererseits wird die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls begünstigt (größere Aktionskonstante), sei es, daß die Energie leichter in die zu spaltende Bindung einfließen kann, sei es, daß die Zahl der für die Aktivierung zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade eine höhere ist als im Fall der Dioxanlösung [3]). Die letzterwähnte Deutungsmöglichkeit wurde von E. A. Moelwyn-Hughes [4]) bevorzugt. Da man bei einer Reaktion in Lösung immer k_∞ mißt, so kann man eine Berechnung der Anzahl der günstigen

---

[1]) J. M. Robertson und I. Woodward, J. chem. Soc. London **1936**, 1817. [2]) G. Becker und A. Roth, Z. Elektrochem. **40** (1934) 841, gemessen bei Zimmertemperatur. [3]) Vgl. H.-J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen. 1939. S. 46ff. [4]) E. A. Moelwyn-Hughes, The Kinetics of Reactions in Solution. Oxford 1933. S. 163.

Freiheitsgrade nicht vornehmen. Man kann hier nur angeben, daß es etwa um drei bis vier mehr sein müßten als in der Dioxanlösung.

Für das Verständnis des Geschwindigkeitsunterschiedes, der für den Zerfall von leichter bzw. schwerer Oxalsäure besteht, waren auf Grund der früheren Versuche drei Möglichkeiten erwogen worden:

1. Änderung der Bindungsfestigkeit in der Oxalsäuremolekel durch Ersatz der *H*-Atome durch *D*-Atome, und zwar eine leichte Bindungslockerung.

2. Herabminderung der Aktivierungsenergie durch die verschiedenen Beiträge der Nullpunktsenergie (*H* trägt im allgemeinen mehr bei als *D*).

3. Unterschiede zwischen den „Wasserstoff"- und den „Deuterio"-Bindungen.

Stellen wir nun die jetzt gewonnenen Ergebnisse (die in bezug auf das System $(COOD)_2 - D_2O$ definitiv sind) über den Zerfall der leichten und der schweren Oxalsäure gegenüber, so kann zunächst aus dem Umstand, daß $(COOD)_2$ in Dioxan ebenso wie in D_2O um etwa 20% rascher zerfällt, geschlossen werden, daß die Kräfte zwischen Oxalsäure und Lösungsmittel für *H*- und *D*-Verbindung gleich sind und hierin kein Unterschied der Geschwindigkeiten begründet liegt. Diese Aussage wird zunächst noch mit etwas Vorbehalt gemacht, da der Geschwindigkeitsunterschied extrapoliert ist. Dann bleiben in der Diskussion um den Geschwindigkeitsunterschied nur noch die beiden Deutungen 1 und 2. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß beide dort erwähnten Umstände zusammen am Geschwindigkeitsunterschied beteiligt sind.

Diese Arbeit wurde im Mai 1939 auf Anregung des Herrn Dozenten Dr. E. Schröer begonnen und im Dezember 1939 beendet.

Herr Dr. Schröer hat durch seine stete Hilfsbereitschaft und durch seine freundlichen Ratschläge die Arbeit und die Arbeitsfreude ganz besonders gefördert. Ich möchte daher Herrn Dr. Schröer meinen herzlichsten Dank sagen, vor allem auch dafür, daß er mir trotz Einberufung zum Wehrdienst seine Zeit zur Verfügung stellte. Herr Professor Dr. M. Bodenstein erklärte sich bei Kriegsbeginn bereit, nunmehr die Betreuung der Arbeit zu übernehmen. Ich bitte Herrn Prof. Bodenstein, dessen freundliche Fürsorge ich erfahren durfte, den Ausdruck meines besten Dankes entgegenzunehmen. Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. P. Günther, danke ich für die Bereitstellung der Institutsmittel.

Lebenslauf

Am 27. Januar 1916 wurde ich als Tochter des Kaufmanns Paul Lütgert und seiner Ehefrau Elfriede geb. Obermann in Gütersloh/Westfalen geboren.

Nach vierjährigem Besuch der ev. Volksschule trat ich Ostern 1926 in das Städtische Lyzeum, das heutige Hindenburg-Lyzeum, zu Gütersloh ein. Nachdem ich dort die Schlußprüfung bestanden hatte, ging ich Ostern 1932 für drei Jahre zur realgymnasialen Studienanstalt der Auguste-Viktoria-Schule, Bielefeld. Hier bestand ich Ostern 1935 die Reifeprüfung.

Ich kann nicht unerwähnt lassen, daß der richtunggebende Einfluß für mein späteres Leben, sowohl im Hinblick auf die Entwicklung meiner Interessen als auch in rein menschlicher Beziehung, mir von meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. B. Bavink, Bielefeld, kam, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdruck bringen möchte.

Nachdem ich meiner Arbeitsdienstpflicht genügt hatte, ließ ich mich im Herbst 1935 an der Westf. Wilhelms-Universität, Münster, immatrikulieren, ohne mich schon damals für die Chemie endgültig entschieden zu haben. Erst im nächsten Semester, das ich an der Universität Königsberg/Pr. belegte, entschloß ich mich zum Studium der Chemie. Während der folgenden vier Semester war ich an der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin immatrikuliert. Am 8. April 1938 bestand ich hier das erste Verbandsexamen und am 21. Juni 1938 den physikalisch-chemischen Teil des zweiten Verbandsexamens. Die Prüfung über den organisch-chemischen Teil des zweiten Verbandsexamens legte ich am 19. April 1939 an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn ab, an der ich im Wintersemester 1938/39 immatrikuliert war. Im Mai 1939 begann ich auf den Rat und unter der Leitung des Herrn Dozenten Dr. E. Schröer im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin die vorliegende Arbeit, die ich im Dezember 1939 zum Abschluß bringen konnte.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: Bodenstein, Günther, Hesse, Hofmann, Meerwein, Schröer, Schwarz, Senftleben, Steinke, Wehnelt.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig